

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Übersetzung der  
europäischen Patentschrift

⑤1 Int. Cl.<sup>8</sup>:  
A 61 K 7/42

⑧7 EP 0 685 222 B1

⑩ DE 695 00 040 T 2

②1	Deutsches Aktenzeichen:	695 00 040.3
⑧6	Europäisches Aktenzeichen:	95 401 056.7
⑧6	Europäischer Anmeldetag:	5. 5. 95
⑧7	Erstveröffentlichung durch das EPA:	6. 12. 95
⑧7	Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA:	11. 9. 96
④7	Veröffentlichungstag im Patentblatt:	23. 1. 97

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1  
03.06.94 FR 9406830

⑦3 Patentinhaber:  
L'Oréal, Paris, FR

⑦4 Vertreter:  
Beetz und Kollegen, 80538 München

⑧4 Benannte Vertragsstaaten:  
AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU,  
MC, NL, PT, SE

⑦2 Erfinder:  
Hansenne, Isabelle, F-75017 Paris, FR; van Leeuwen,  
Alexandra Victoria, F-75020 Paris, FR

⑤4 Kosmetische Sonnenschutzmittel und Verwendungen

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 695 00 040 T 2

DE 695 00 040 T 2

KOSMETISCHE LICHTSCHUTZZUSAMMENSETZUNGEN  
UND DEREN VERWENDUNG

Die vorliegende Erfindung betrifft neue kosmetische Zusammensetzungen zur topischen Anwendung, die insbesondere zum Lichtschutz der Haut und/oder der Haare gegen UV-Strahlung bestimmt sind (Zusammensetzungen, die im folgenden einfach als Sonnenschutzmittel bezeichnet werden), sowie ihre Verwendung bei der oben genannten kosmetischen Anwendung. Sie betrifft insbesondere Sonnenschutzmittel, die in einem kosmetisch akzeptablen Träger eine Kombination aus mindestens zwei speziellen lipophilen Filtern enthalten, wobei ein Filter gegenüber dem anderen Filter solubilisierende Eigenschaften aufweist. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Solubilisierung eines oder zweier spezieller fester lipophiler Filter in einem oder zwei anderen speziellen flüssigen lipophilen Filtern.

Es ist bekannt, daß durch Lichtstrahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von 280 bis 400 nm die menschliche Epidermis gebräunt werden kann und daß Strahlung mit einer Wel-

lenlänge im Bereich von 280 bis 320 nm, die unter der Bezeichnung UV-B bekannt ist, Erytheme und Hautverbrennungen hervorruft, die der Ausbildung von natürlicher Bräune abträglich sein können. Die UV-B-Strahlung sollte daher ausgefiltert werden.

Es ist ferner bekannt, daß UV-A-Strahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von 320 bis 400 nm, die die Haut bräunt, eine Veränderung der Haut hervorrufen kann, insbesondere im Falle von empfindlicher Haut oder Haut, die kontinuierlich Sonnenstrahlung ausgesetzt ist. UV-A-Strahlung ruft insbesondere einen Verlust an Elastizität der Haut und das Auftreten von Falten hervor, was zu einer vorzeitigen Alterung führt. Sie begünstigt das Auslösen einer Erythembildung oder verstärkt diese Reaktion bei manchen Personen, und sie kann sogar die Ursache für durch Licht ausgelöste toxische oder allergische Reaktionen sein. Es ist daher wünschenswert, auch die UV-A-Strahlung auszufiltern.

Bis jetzt wurden zahlreiche kosmetische Zusammensetzungen zum Lichtschutz (UV-A und/oder UV-B) der Haut vorgeschlagen.

Aus verschiedenen Gründen, die insbesondere mit einem besseren Anwendungskomfort (Zartheit, Weichheit, einfache Anwendung, etc.) verknüpft sind, liegen Sonnenschutzmittel derzeit am häufigstens in Form einer Öl-in-Wasser-Emulsion (d.h. eines kosmetisch akzeptablen Trägerstoffs, der aus einer kontinuierlichen dispergierenden wäßrigen Phase und einer diskontinuierlichen dispergierten Ölphase besteht) vor, die in verschiedenen Konzentrationen ein oder mehrere herkömmliche organische Filter enthält, welche die schädliche UV-Strahlung selektiv absorbieren können, wobei die Filter abhängig vom gewünschten Lichtschuttfaktor ausgewählt werden (der Lichtschuttfaktor (LS) wird mathematisch als das Verhältnis der Bestrahlungszeit, die notwendig ist, um die

Erythemschwellendosis mit dem UV-Filter zu erreichen, zur Zeit, die notwendig ist, um die Erythemschwellendosis ohne UV-Filter zu erreichen, ausgedrückt). Entsprechend ihrer lipophilen oder auch hydrophilen Eigenschaft können die Filter entweder in der Fettphase oder in der wäßrigen Phase der Endzusammensetzung vorliegen.

Es zeigt sich, daß zwei besonders interessante und derzeit häufig verwendete Filter einerseits aus 4-Methyl-benzylidencampher, der insbesondere unter der Handelsbezeichnung "EUSOLEX 6300" von der Firma Merck im Handel ist, und andererseits aus 4-(tert.-Butyl)-4'-methoxy-dibenzoylmethan bestehen, das insbesondere unter der Handelsbezeichnung "PARASOL 1789" von der Firma GIVAUDAN im Handel ist.

Es handelt sich um zwei lipophile Filter, wobei das erste Filter im UV-B-Bereich und das zweite Filter im UV-A-Bereich wirksam ist, die die Besonderheit, jedoch auch den Nachteil aufweisen, bei Raumtemperatur fest zu sein. Dadurch ist ihre getrennte Verwendung oder ihre Verwendung in Kombination in einer kosmetischen Lichtschutzzusammensetzung mit bestimmten Einschränkungen bezüglich ihrer Formulierung und ihrer Anwendung verbunden, insbesondere, wenn es sich darum handelt, Lösungsmittel anzugeben, die sie alleine oder im Gemisch einwandfrei solubilisieren können. Hierzu werden heute am häufigsten Öle eingesetzt, wie Ester und insbesondere Alkylbenzoate mit 12 bis 15 Kohlenstoffatomen ("FINSOLV TN" von Finetex), oder auch Triglyceride und insbesondere Triglyceride von Fettsäuren mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen ("MIGLYOL 812" von Hüls), oder auch Monoalkohole oder Polyole wie Ethanol sowie deren Gemische. Obwohl diese Produkte solubilisierende Eigenschaften gegenüber den oben genannten beiden Filtern besitzen, weisen sie dennoch den Nachteil auf, keinerlei eigene Aktivität zur Ausfilterung sowohl der UV-A- als auch der UV-B-Strahlung aufzuweisen.

Die Anmelderin hat nun unerwartet und überraschend festgestellt, daß sowohl Homomenthylsalicylat (das auch einfach als Homosalat bezeichnet wird) als auch Octylsalicylat, einzeln oder im Gemisch, besonders bemerkenswerte Lösungsmittel für die beiden oben genannten festen Filter darstellen, d.h. für 4-Methyl-benzylidencampher und/oder 4-(tert.-Butyl)-4'-methoxy-benzoylmethan, denn diese Verbindungen weisen eine extrem hohe Löslichkeit in den erstgenannten Verbindungen auf, die in jedem Fall eindeutig höher ist als die Löslichkeit, die mit allen herkömmlichen heute verwendeten weiteren Lösungsmitteln erhalten wird, wodurch bei gleicher Menge an Lösungsmittel höhere Anteile an Filtern verwendet werden können. Es soll darauf hingewiesen werden, daß zum einen Homomenthylsalicylat und zum anderen Octylsalicylat für ihre Wirksamkeit im UV-B-Bereich an sich bekannte flüssige lipophile Filter sind, ihre solubilisierenden Eigenschaften gegenüber den beiden oben genannten festen Filtern wurde jedoch niemals beschrieben. Die vorliegende Feststellung ist daher in zweifacher Hinsicht interessant, da es nun möglich ist, einerseits die Solubilisierung von 4-Methyl-benzylidencampher oder 4-(tert.-Butyl)-4'-methoxy-dibenzoylmethan oder eines Gemisches aus beiden mit einem Lösungsmittel durchzuführen, das von den im Stand der Technik bekannten Lösungsmitteln verschieden ist, was bereits an sich interessant ist, und dies andererseits unter Erzielung einer wesentlichen Erhöhung der mit den beiden Filter verbundenen Schutzwirkung bei gleicher Konzentration dieser Filter in der am Ende vorliegenden Lichtschutzzusammensetzung.

Diese Feststellungen sind die Grundlage der vorliegenden Erfindung.

Nach einem Gegenstand der vorliegenden Erfindung werden daher nun neue kosmetische Zusammensetzungen, insbesondere zum Lichtschutz, vorgeschlagen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie in einem kosmetisch akzeptablen Träger (i) ein solubilisiertes Filtersystem, dessen Bestandteile unter 4-Methyl-benzylidencampher, 4-(tert.-Butyl)-4'-methoxy-dibenzoylmethan und deren Gemischen ausgewählt sind, und (ii) ein solubilisierendes Filtersystem, dessen Bestandteile unter Homomenthylsalicylat, Octylsalicylat und deren Gemischen ausgewählt sind, enthalten, wobei das solubilisierende Filtersystem in einer Menge enthalten ist, die allein ausreicht, das gesamte solubilisierte Filtersystem zu solubilisieren.

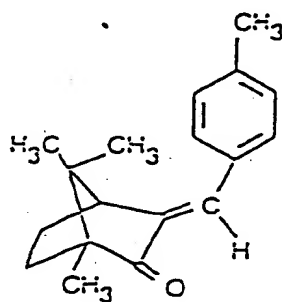
Die vorliegende Erfindung betrifft ferner die Verwendung der oben genannten Zusammensetzungen als kosmetische Zusammensetzungen oder für die Herstellung von kosmetischen Zusammensetzungen für den Schutz der Haut und/oder der Haare gegen UV-Strahlung und insbesondere gegen Sonnenlicht.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur kosmetischen Behandlung zum Schutz der Haut und/oder der Haare gegen UV-Strahlung und insbesondere gegen Sonnenlicht, das im wesentlichen darin besteht, auf die Haut und/oder die Haare eine wirksame Menge einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung aufzutragen.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner die Verwendung von Homomenthylsalicylat und/oder Octylsalicylat zur Solubilisierung von 4-Methyl-benzylidencampher und/oder 4-(tert.-Butyl)-4'-methoxy-benzoylmethan, die in einer kosmetischen Lichtschutzzusammensetzung enthalten sind.

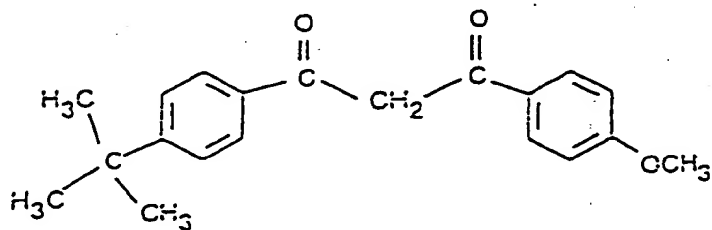
Weitere Eigenschaften, Aspekte und Vorteile der vorliegenden Erfindung gehen noch klarer aus der folgenden detaillierten Beschreibung hervor.

4-Methyl-benzylidencampher (Verbindung A, die solubilisiert werden soll) ist, wie bereits gezeigt, ein an sich bekanntes Filter, das im UV-B-Bereich wirksam ist, in fester Form vorliegt und das insbesondere unter der Handelsbezeichnung "EUSOLEX 6300" von der Firma Merck oder "PARSOL 5000" von der Firma Givaudan im Handel ist. Dieses Produkt entspricht der folgenden Formel I



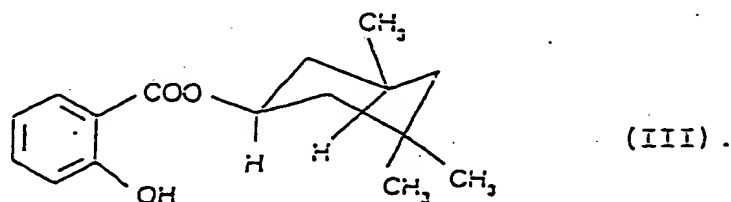
(I).

4-(tert.-Butyl)-4'-methoxy-dibenzoylmethan (Verbindung B, die solubilisiert werden soll), das ein an sich bekanntes im UV-A-Bereich wirksames festes Filter ist, wird seinerseits insbesondere unter der Handelsbezeichnung "PARSOL 1789" von GIVAUDAN in den Handel gebracht und entspricht der folgenden Formel II

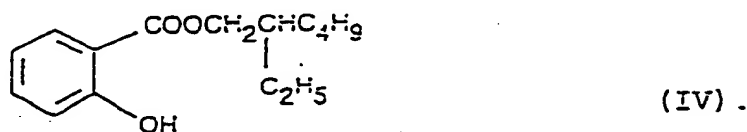


(II).

Bei dem Homomenthylsalicylat (Verbindung C, die die Verbindungen A und/oder B solubilisieren soll), das auch unter der Bezeichnung Homosalat bekannt ist, handelt es sich ebenfalls um ein im Handel erhältliches Produkt, das insbesondere unter der Bezeichnung "KEMESTER HMS" von der Firma Witco im Handel ist. Es entspricht der folgenden Formel III



Das Octylsalicylat (Verbindung D, die die Verbindungen A und/oder B ggf. im Gemisch mit der solubilisierenden Verbindung C solubilisieren soll, wird insbesondere unter der Handelsbezeichnung "UVINUL O-18" von der Firma BASF in den Handel gebracht und entspricht der folgenden Formel IV.



Die Verbindungen A und/oder B (Filter, die solubilisiert werden sollen) können in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in einer Konzentration im Bereich von 0,25 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, vorliegen. Nach einer wesentlichen Eigenschaft der vorliegenden Erfindung müssen diese einzeln oder im Gemisch vorliegenden Verbindungen in der Endzusammensetzung vollständig oder im wesentlichen vollständig solubilisiert vorliegen.

Die Verbindungen C und/oder D (solubilisierende Mittel) können in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in Anteilen



von 0,5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, vorliegen. Nach einer wesentlichen Eigenschaft der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen müssen diese Verbindungen einzeln oder im Gemisch in einer Menge enthalten sein, die allein ausreicht, die Gesamtheit oder im wesentlichen die Gesamtheit der in der Zusammensetzung vorliegenden Verbindungen A oder Verbindungen B oder ihrer Gemische [(Verbindung A) + (Verbindung B)] zu solubilisieren. Die minimale Menge an Lösungsmittel(n), die ein vollständiges und stabiles Auflösen des oder der festen Filter gewährleisten kann, kann herkömmlich durch Untersuchung der Parameter der Löslichkeit dieser Filter in den Lösungsmitteln bestimmt werden.

So wurde beispielsweise festgestellt, daß die Verbindungen A bei Raumtemperatur in einem Anteil von 40 Gew.-% in den als Lösungsmittel dienenden Verbindungen C und in einem Anteil von 50 Gew.-% in den als Lösungsmittel dienenden Verbindungen D löslich sind, und die Verbindungen B in einem Anteil von 50 Gew.-% in den als Lösungsmittel dienenden Verbindungen C und in einem Anteil von 30 Gew.-% in den als Lösungsmittel dienenden Verbindungen D löslich sind und daß ein Gemisch, das Verbindungen A und Verbindungen B in einem Gewichtsverhältnis von 3:1 enthält, in einem Anteil von 55 Gew.-% in den als Lösungsmittel dienenden Verbindungen C und in einem Anteil von 57 Gew.-% in den als Lösungsmittel dienenden Verbindungen D löslich ist.

Es soll darauf hingewiesen werden, daß die Verbindungen A und/oder B und die Verbindungen C und/oder D im allgemeinen in solchen Konzentrationen ausgewählt werden, daß der Lichtschutzfaktor der Endzusammensetzung vorzugsweise mindestens 2 beträgt.

Nach einer besonders vorteilhaften Eigenschaft der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten diese vorzugsweise keine oder im wesentlichen keine solubilisierenden Mittel für die Verbindungen A, B oder (A + B), die von der oder den vorstehend definierten Verbindungen C und D verschieden sind. Erfindungsgemäß wird davon ausgegangen, daß eine gegebene Verbindung keine solubilisierenden Eigenschaften gegenüber einer anderen gegebenen Verbindung aufweist, wenn diese letztere Verbindung eine Löslichkeit von unter etwa 1 Gew.-% in der ersten Verbindung aufweist.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der kosmetisch akzeptable Träger, in dem die verschiedenen Verbindungen A, B, C oder D enthalten sind, eine Öl-in-Wasser-Emulsion.

Nach einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht das erfindungsgemäße solubilisierte Filtersystem aus einer Kombination der beiden oben genannten festen lipophilen Filter, d.h. einem Gemisch aus dem UV-B-Filter, 4-Methyl-benzylidencampher, und dem UV-A-Filter, 4-(tert.-Butyl)-4'-methoxy-dibenzoylmethan, denn dadurch können Sonnenschutzformulierungen angegeben werden, die eine maximale Schutzwirkung im gesamten schädlichen UV-Bereich (280 nm bis 400 nm) aufweisen, wobei letztere Verbindungen im übrigen die Eigenschaft aufweisen, vollständig stabil zu sein.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen Sonnenschutzmittel können selbstverständlich ein oder mehrere ergänzende hydrophile oder lipophile Sonnenschutzfilter, die im UV-A- und/oder UV-B-Bereich (Absorber) wirksam sind, enthalten, die natürlich von den oben genannten lipophilen Filtern verschieden sind. Diese ergänzenden Filter können insbesondere unter Zimtsäurederivaten, Salicylsäurederivaten, Campherderivaten, Tria-

zinderivaten, Benzophenonderivaten, Dibenzoylmethanderivaten,  $\beta,\beta$ -Diphenylacrylatderivaten, p-Aminobenzoessäurederivaten, polymeren Filtern und Siliconfiltern, die in der Patentanmeldung WO-93/04665 beschrieben sind, ausgewählt werden. Weitere Beispiele für organische Filter werden in der Patentanmeldung EP-A 0 487 404 angegeben.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können ferner Bräunungsmittel und/oder Mittel zur künstlichen Hautbräunung (Selbstbräuner), wie beispielsweise Dihydroxyaceton (DHA), enthalten.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen Zusammensetzungen können ferner Pigmente oder auch Nanopigmente (mittlere Größe der Primärteilchen: im allgemeinen im Bereich von 5 bis 100 nm und vorzugsweise von 10 bis 50 nm) von Metalloxiden, die ggf. umhüllt sind, enthalten; wie beispielsweise Nanopigmente von Titanoxid (amorph oder in kristalliner Form als Rutil oder Anatas), Eisenoxid, Zinkoxid, Zirkoniumoxid oder Ceroxid, die alle Lichtschutzmittel sind, die an sich für ihre Wirkung zur physikalischen Sperre (Reflexion und/oder Streuung) von UV-Strahlung bekannt sind. Herkömmliche Mittel zur Umhüllung sind im übrigen Aluminiumoxid und/oder Aluminiumstearat. Diese ggf. umhüllten Nanopigmente von Metalloxiden werden insbesondere in den Patentanmeldungen EP-A-0 518 772 und EP-A-0 518 773 beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können ferner herkömmliche kosmetische Zusatzstoffe enthalten, die insbesondere unter Fettsubstanzen, organischen Lösungsmitteln, ionischen oder nichtionischen Verdickungsmitteln, Mitteln für die Geschmeidigkeit, Antioxidantien, Trübungsmitteln, Stabilisatoren, Softenern, Siliconen,  $\alpha$ -Hydroxysäuren, Antischaummitteln, Hydratisierungsmitteln, Vitaminen, Parfums, Konservierungsmitteln, grenzflächenaktiven Stoffen, Füll-

stoffen, Maskierungsmitteln, Polymeren, Treibmitteln, alkalisch oder sauer machenden Mitteln und Färbemitteln oder beliebigen weiteren üblicherweise in der Kosmetik und insbesondere bei der Herstellung von Sonnenschutzmitteln in Form von Emulsionen verwendeten Bestandteilen ausgewählt sind.

Die Fettsubstanzen können aus einem Öl oder einem Wachs oder deren Gemischen bestehen und sie umfassen ferner Fettsäuren, Fettalkohole und Fettsäureester. Die Öle können unter tierischen, pflanzlichen, mineralischen oder synthetischen Ölen und insbesondere unter Vaselineöl, Paraffinöl, ggf. flüchtigen Siliconölen, Isoparaffinen, Poly- $\alpha$ -Olefinen und fluorierten und perfluorierten Ölen ausgewählt werden. Ebenso können die Wachse unter an sich bekannten tierischen, fossilen, pflanzlichen, mineralischen oder synthetischen Wachsen ausgewählt werden.

Von den organischen Lösungsmitteln können niedrigere Alkohole und Polyole genannt werden.

Die Verdickungsmittel können insbesondere unter vernetzten Polyacrylsäuren, Guargummen und ggf. modifizierter Cellulose, wie hydroxypropyliertem Guargummi, Methylhydroxyethylcellulose und Hydroxypropylmethylcellulose, ausgewählt werden.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können nach Verfahren hergestellt werden, die dem Fachmann gut bekannt sind, insbesondere nach Verfahren, die zur Herstellung von Öl-in-Wasser- oder Wasser-in-Öl-Emulsionen dienen.

Die Zusammensetzungen können insbesondere in Form von einfachen oder komplizierten Emulsionen (O/W, W/O, O/W/O oder W/O/W), wie beispielsweise als Creme, Milch, Gel oder Gel-Creme, in Form von Puder und festen Stiften vorliegen und

ggf. können sie als Aerosol konditioniert sein und in Form von Schaum oder Spray vorliegen.

Falls es sich um eine Emulsion handelt, kann die wäßrige Phase der Emulsion eine nichtionische Vesikel-Dispersion enthalten, die nach bekannten Verfahren hergestellt wurde (Bangham, Standish and Watkins, J. Mol. Biol. 13 (1965) 238, FR 2 315 991 und FR 2 416 008).

Die erfindungsgemäße kosmetische Zusammensetzung kann ferner als Zusammensetzung zum Schutz der menschlichen Epidermis oder der Haare gegen UV-Strahlung, als Sonnenschutzmittel oder als Erzeugnis zum Schminken verwendet werden.

Wenn die erfindungsgemäße kosmetische Zusammensetzung zum Schutz der menschlichen Epidermis gegen UV-Strahlung oder als Sonnenschutzmittel verwendet wird, kann sie in Form einer Suspension oder Dispersion in Lösungsmitteln oder Fettsubstanzen, in Form einer nichtionischen Vesikel-Dispersion oder auch in Form einer Emulsion, vorzugsweise vom Typ Öl-in-Wasser, wie als Creme oder Milch, in Form einer Salbe, eines Gels, eines festen Stifts, eines Sticks, eines Aerosol-Schaums oder eines Sprays vorliegen.

Wenn die erfindungsgemäße kosmetische Zusammensetzung zum Schutz der Haare verwendet wird, kann sie in Form eines Haarwaschmittels, einer Lotion, eines Gels, einer Emulsion, einer nichtionischer VesikelDispersion und eines Haarlacks vorliegen, und sie kann beispielsweise als Zusammensetzung zum Spülen, zur Anwendung vor oder nach der Haarwäsche, vor oder nach der Färbung oder Entfärbung, vor, während oder nach einer Dauerwelle oder Haarglättung, als Frisier- oder Behandlungslotion oder als Frisier- oder Behandlungsgel, als Lotion oder Gel zum Bürsten oder für Wasserwellen, als Zusammensetzung für die Dauerwellenverformung oder Haarglätt-

tung und als Zusammensetzung zum Färben oder Entfärben der Haare vorliegen.

Wenn die Zusammensetzung als Erzeugnis zum Schminken der Wimpern, Augenbrauen oder der Haut verwendet wird, wie z.B. als Creme zur Behandlung der Epidermis, Make-up, Lippenstift, Lidschatten, Wangenrouge, Mascara oder Lidstrichstift, der auch als "Eyeliner" bezeichnet wird, kann sie in fester oder pastöser, wasserfreier oder wäßriger Form, als Öl-in-Wasser- oder Wasser-in-Öl-Emulsion, als nichtionische Vesikel-Dispersion oder auch als Suspension vorliegen.

Es soll darauf hingewiesen werden, daß in erfindungsgemäßen Lichtschutzformulierungen, die einen Träger vom Typ Öl-in-Wasser-Emulsion aufweisen, die wäßrige Phase im allgemeinen 50 bis 95 Gew.-% und vorzugsweise 70 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Formulierung, die Ölphase (die die solubilisierten und solubilisierenden lipophilen Filter enthält) 5 bis 50 Gew.-% und vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Formulierung, und der oder die (Co)emulgatoren 0,5 bis 20 Gew.-% und vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Formulierung, ausmachen. Es soll darauf hingewiesen werden, daß die Fettphase dieser Emulsionen nach der vorliegenden Erfindung im wesentlichen oder insgesamt nur aus den Verbindungen C und/oder D (als Lösungsmittel dienende organische Filter) besteht, in welchen sich das oder die vorstehend definierten solubilisierten Filter A und/oder B sowie ggf. vorliegende ergänzende Filter und weitere herkömmliche lipophile kosmetische Zusatzstoffe befinden.

Wie dies bereits am Anfang der Beschreibung angesprochen wurde, betrifft ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur kosmetischen Behandlung der Haut oder der Haare, das dazu bestimmt ist, diese gegen die

Wirkungen der UV-Strahlung zu schützen und das darin besteht, auf die Haut oder die Haare eine wirksame Menge einer oben definierten kosmetischen Zusammensetzung aufzutragen.

Im folgenden werden konkrete Beispiele angegeben, die die Erfindung erläutern, sie jedoch nicht einschränken.

### Beispiel 1

#### Öl-in-Wasser-Emulsion

- 4-Methyl-benzylidencampher ("EUSOLEX 6300")	6 g
- 4-(tert.-Butyl)-4'-methoxy-dibenzoylmethan ("PARSOL 1789")	2 g
- Homomenthylsalicylat	10 g
- TiO <sub>2</sub> (als Nanopigment)	4 g
- Gemisch aus Cetylstearylalkohol und mit 33 Mol Ethylenoxid ethoxyliertem Cetylstearylalkohol, das unter der Bezeichnung "Sinnowax AO" von der Firma Henkel im Handel ist (Emulgator)	7 g
- Gemisch aus Glycerylmono-, -di- und -tristearat (Coemulgator)	2 g
- Triglyceride von C <sub>9-12</sub> -Fettsäuren ("MIGLYOL 812")	3 g
- Polydimethylsiloxan	1,5 g
- Cetylalkohol	1,5 g
- Konservierungsmittel	qs
- destilliertes Wasser	ad 100 g

Die Emulsion wird hergestellt, indem die Filter in der Fettphase gelöst werden, anschließend die (Co)emulgatoren in diese auf etwa 80 °C erwärmte Fettphase gegeben werden und nun unter schnellem Rühren Wasser zugesetzt wird, das vorab auf die gleiche Temperatur erwärmt wurde.

## Beispiel 2

### Öl-in-Wasser-Emulsion

- 4-Methyl-benzylidencampher ("EUSOLEX 6300")	3 g
- 4-(tert.-Butyl)-4'-methoxy-dibenzoylmethan ("PARSOL 1789")	1 g
- Octylsalicylat	8 g
- Benzol-1,4-di(3-methylidencampher-10-sulfonsäure)	1,5 g
- Gemisch aus Cetylstearylalkohol und mit 33 Mol Ethylenoxid ethoxiliertem Cetylstearylalkohol, das unter der Bezeichnung "Sinnowax AO" von Henkel im Handel ist (Emulgator)	7 g
- Gemisch aus Glycerylmono-, -di- und -tristearat (Coemulgator)	2 g
- Triglyceride von C <sub>8-12</sub> -Fettsäuren ("MIGLYOL 812")	3 g
- Polydimethylsiloxan	1,5 g
- Cetylalkohol	1,5 g
- Konservierungsmittel	qs
- destiliertes Wasser	ad 100 g

Diese Emulsion wurde entsprechend Beispiel 1 hergestellt.

## Beispiel 3

### Wasser-in-Öl-Emulsion

- 4-Methyl-benzylidencampher ("EUSOLEX 6300")	6 g
- 4-(tert.-Butyl)-4'-methoxy-dibenzoylmethan ("PARSOL 1789")	2 g
- Octylsalicylat	8 g
- Homomenthylsalicylat	5 g
- Gemisch aus Hydroxystearat und Isostearat von	



Sorbit und Glycerin mit 20 Mol Propylenoxid  
und 30 Mol Ethylenoxid, das unter der Bezeichnung  
"ARLACEL 780" von ICI im Handel ist

2,5 g

- Konservierungsmittel

qs

- Parfum

qs

- Wasser

ad 100 g.

EP 0 685 222

Ansprüche

1. Kosmetische Zusammensetzungen zur topischen Anwendung, insbesondere zum Lichtschutz der Haut und/oder der Haare, dadurch gekennzeichnet, daß sie in einem kosmetisch akzeptablen Träger (i) ein solubilisiertes Filtersystem, dessen Bestandteile unter 4-Methyl-benzylidencampher (Verbindung A), 4-(tert.-Butyl)-4'-methoxy-dibenzoylmethan (Verbindung B) und deren Gemischen ausgewählt sind, und (ii) ein solubilisierendes Filtersystem, dessen Bestandteile unter Homomenthylsalicylat (Verbindung C), Octylsalicylat (Verbindung D) und deren Gemischen ausgewählt sind, enthalten, wobei das solubilisierende Filtersystem in einer Menge enthalten ist, die allein ausreicht, das gesamte solubilisierte Filtersystem zu solubilisieren.
2. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das solubilisierte Filtersystem aus einem Gemisch aus Verbindung A und Verbindung B besteht.
3. Zusammensetzungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das solubilisierte Filtersystem in einem Anteil von 0,25 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, enthalten ist.
4. Zusammensetzungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das solubilisierende Filtersystem in einem Anteil von 0,5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, enthalten ist.
5. Zusammensetzungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie frei oder im wesentlichen frei von solubilisierenden Mitteln für die Ver-

bindungen A, B oder (A+B) sind, die von der oder den Verbindungen C und D verschieden sind.

6. Zusammensetzungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der kosmetisch akzeptable Träger in Form einer Öl-in-Wasser-Emulsion vorliegt.
7. Zusammensetzungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie ferner ein oder mehrere ergänzende hydrophile oder lipophile organische Filter, die im UV-A-Bereich und/oder UV-B-Bereich wirksam sind, enthalten.
8. Zusammensetzungen nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die ergänzenden organischen Filter unter Zimtsäurederivaten, Salicylsäurederivaten, Campherderivaten, Triazinderivaten, Benzophenonderivaten, Dibenzoylmethanderivaten,  $\beta,\beta$ -Diphenylacrylatderivaten, p-Aminobenzoesäurederivaten, polymeren Filtern und Siliconfiltern ausgewählt sind.
9. Zusammensetzungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie ferner als ergänzende Lichtschutzmittel gegebenenfalls umhüllte Pigmente oder Nanopigmente von Metalloxiden enthalten, die die UV-Strahlung physikalisch durch Streuung und/oder Reflexion zu sperren vermögen.
10. Zusammensetzungen nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Pigmente oder Nanopigmente unter ggf. umhüllten Titanoxiden, Zinkoxiden, Eisenoxiden, Zirkoniumoxiden, Ceroxiden und deren Gemischen ausgewählt sind.

11. Zusammensetzungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie außerdem mindestens ein Bräunungsmittel und/oder ein Mittel zur künstlichen Hautbräunung enthalten.
12. Zusammensetzungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie ferner mindestens einen Zusatzstoff enthalten, der unter Fettsubstanzen, organischen Lösungsmitteln, ionischen oder nichtionischen Verdickungsmitteln, Mitteln für die Geschmeidigkeit, Antioxidationsmitteln, Trübungsmitteln, Stabilisatoren, Softenern, Siliconen,  $\alpha$ -Hydroxysäuren, Antischaummitteln, Hydratisierungsmitteln, Vitaminen, Parfums, Konservierungsmitteln, grenzflächenaktiven Stoffen, Füllstoffen, Maskierungsmitteln, Polymeren, Treibmitteln, alkalisch oder sauer machenden Mitteln und Färbemitteln ausgewählt ist.
13. Zusammensetzungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um die menschliche Haut schützende Zusammensetzungen oder Sonnenschutzzusammensetzungen handelt und daß sie in Form von Dispersionen nichtionischer Vesikel, in Form von Emulsionen, insbesondere Öl-in-Wasser-Emulsionen, Cremes, Milchen, Gelen, Gelcremes, Suspensionen, Dispersionen, Pudern, festen Stiften, Schäumen oder Sprays vorliegen.
14. Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um Zusammensetzungen zum Schminken der Wimpern, der Augenbrauen oder der Haut handelt und daß sie in fester oder pastöser, wasserfreier oder wäßriger Form, als Emulsionen, Suspensionen oder Dispersionen vorliegen.

15. Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um Zusammensetzungen handelt, die für den Schutz der Haare gegen UV-Strahlung bestimmt sind, und daß sie in Form von Shampoos, Lotionen, Gelen, Emulsionen, Dispersionen nichtionischer Vesikel, Haarsprays oder Haarlacken vorliegen.
16. Zusammensetzungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Lichtschuttfaktor auf der Haut von mindestens 2 aufweisen.
17. Verwendung der in den vorhergehenden Ansprüchen definierten Zusammensetzungen als kosmetische Zusammensetzungen oder für die Herstellung von kosmetischen Zusammensetzungen für den Schutz der Haut und/oder der Haare gegen UV-Strahlung und insbesondere gegen Sonnenlicht.
18. Verfahren zur kosmetischen Behandlung zum Schutz der Haut und/oder der Haare gegen UV-Strahlung und insbesondere Sonnenlicht, dadurch gekennzeichnet, daß es darin besteht, eine wirksame Menge einer in den Ansprüchen 1 bis 16 definierten Zusammensetzung auf die Haut und/oder das Haar aufzutragen.
19. Verwendung eines Systems, das aus Homomenthylsalicylat und/oder Octylsalicylat besteht, in einer Menge, die allein ausreicht, um die gesamten in einer kosmetischen Lichtschutzzusammensetzung enthaltenen Verbindungen 4-Methyl-benzylidencampher und/oder 4-(tert.-Butyl)-4'-methoxy-dibenzoylmethan zu solubilisieren.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**